

PRODUCTION OF 3-CHLOPOPROPYLSILANE**Publication number:** JP9157276**Publication date:** 1997-06-17**Inventor:** KIYOMORI AYUMI; ENDO MIKIO; KUBOTA TORU;
KUBOTA YASUBUMI; TAKEUCHI MASAKI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:****- International:** **B01J31/24; C07F7/12; C07B61/00; B01J31/16;
C07F7/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07F7/12;
B01J31/24****- european:****Application number:** JP19950325352 19951214**Priority number(s):** JP19950325352 19951214

Report a data error here

Abstract of JP9157276

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a 3-chloropropylsilane in high yield, useful for silane- coupling agents while its side-reactions such as reductive reaction are suppressed, by allowing allyl chloride to react with a hydrosilane in the presence of a mixture of a specific phosphine and a platinum catalyst.

SOLUTION: Allyl chloride of formula I and a hydrosilane such as trichlorosilane are allowed to react with each other in the presence of a mixture of a phosphine of formula II ($R<1>$ - $R<3>$ are each a primary alkyl or a primary aralkyl) such as tribenzylphosphine and a platinum catalyst such as 2-ethylhexyl chloroplatinate solution under heating and mild reflux to give the objective 3-chloropropyltrichlorosilane such as 3-chloropropyltrichlorosilane useful as a raw material for producing silane-coupling agents and a variety of silicone compound is high yield while side-reaction such as reductive reaction are suppressed low.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157276

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12			C 0 7 F 7/12	K
				R
B 0 1 J 31/24			B 0 1 J 31/24	Z
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-325352

(22) 出願日 平成7年(1995)12月14日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 清森 歩

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 遠藤 幹夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74) 代理人 弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

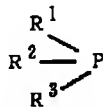
(54) 【発明の名称】 3-クロロプロピルシラン類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化アリルをヒドロシリル化する際、還元反応等の副反応の割合を低く抑え、3-クロロプロピルシラン類を収率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 塩化アリルとヒドロシラン類とを、フォスフィン

【化5】

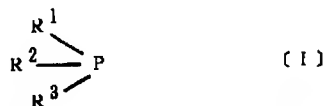


と白金触媒との混合物の存在下で反応させ、3-クロロプロピルシラン類を製造する。R¹、R²、R³は同一または異なる1級アルキル基または1級アラルキル基である。フォスフィンはトリベンジルフォスフィンが最も好ましい。

【特許請求の範囲】

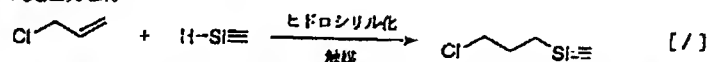
【請求項1】 塩化アリルとヒドロシラン類とを、下記式〔1〕

【化1】

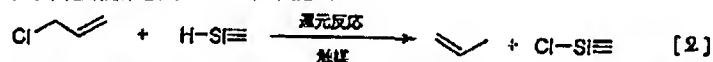


(式中の R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なる1級アルキル基あるいは1級アラルキル基)で表されるフォスフィンと白金触媒との混合物の存在下で反応させることを特徴とする3-クロロプロピルシラン類の製造方法。

【請求項2】 前記フォスフィンがトリベンジルフォスフィンであることを特徴とする請求項1に記載の3-クロロプロピルシラン類の製造方法。



【0004】具体的には塩化アリルとヒドロシラン類とを、各種触媒またはラジカル開始剤の存在下で反応させて、3-クロロプロピルシラン類を製造する。塩化アリルのヒドロシリル化には、通常、白金触媒、例えば塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(Speier's Catalyst)が使用される。しかし白金触媒を用いると、下記式



【0006】式〔2〕で示される還元反応の割合を少なくするために、白金化合物に配位子となるような添加剤を加えた系や、配位子をあらかじめ結合させた白金錯体触媒が開発されている。配位子の代表例としては、トリフェニルフォスフィン等の有機リン化合物が挙げられる。

【0007】Cuihua Xuebao 1989年第10巻第2号213ページには、塩化白金酸とトリフェニルフォスフィンとを1対1に混合した物を触媒とする報告がある。チェコスロバキア特許1979年第176910号公報には、1, 2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタンと塩化白金酸とを組み合わせた触媒が開示されている。ポーランド特許1992年第156241号公報には、白金錯体触媒としてビス(トリフェニルフォスフィン)(エチレン)白金(0)を用いることが記載されている。また特開昭55-145693号公報には、ジクロロビス(トリフェニルフォスフィン)白金(II)を用いた合成法が記載されている。

【0008】米国特許5191103号明細書には、2級アルキル基または3級アルキル基を有するフォスフィン化合物を白金触媒に添加する方法が記載されている。しかしヒドロシラン類がメチルジクロロシランである場合、還元反応の割合は高いままである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記公報に記載されて

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シランカップリング剤として、または各種ケイ素化合物の製造原料として有用な3-クロロプロピルシラン類を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シランカップリング剤や各種ケイ素化合物の製造原料として、3-クロロプロピルシラン類が有用であることが知られている。3-クロロプロピルシラン類は、通常、下記式〔1〕に示されるようなヒドロシリル化反応で得られる。

【0003】

【化2】

〔2〕に示されるような塩化アリルの還元反応が同時に起こり、3-クロロプロピルシラン類の収率が低下してしまう。

【0005】

【化3】

いる触媒であれば、どの触媒を使用しても、フォスフィン配位子を持たない白金触媒を使用したときより、3-クロロプロピルシラン類の収率はいくらか向上する。しかし還元反応の割合が依然として大きいので、上記公報記載の各種触媒は満足いくものではなかった。

【0010】白金触媒を使用せずにヒドロシリル化を行うのに、ラジカル開始剤を添加する方法があるが、ラジカル反応では意図しない連鎖反応によって種々の副生成物が生成するので、目的物である3-クロロプロピルシラン類の収率が高くない。

【0011】3-クロロプロピルシラン類は各種シランカップリング剤の基本原料として非常に有用な化合物であるので、わずかな収率の向上も工業的には大きなメリットとなる。このため3-クロロプロピルシラン類を従来より高収率で得ることができる触媒の開発が待ち望まれている。

【0012】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、塩化アリルをヒドロシリル化する際、副反応である還元反応の割合を低く抑え、3-クロロプロピルシラン類を収率良く製造する方法を提供することを目的とする。

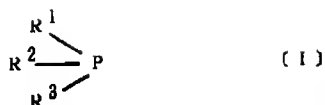
【0013】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の3-クロロプロピルシラン類の製造方法は、塩化アリルとヒドロシラン類とを、下記式

〔I〕

【0014】

【化4】



【0015】で表されるフォスフィンと白金触媒との混合物の存在下で反応させるものである。

【0016】式〔I〕において R^1 、 R^2 、 R^3 は1級アルキル基又は1級アラルキル基であり、それぞれ互いに同じでも異なっても良い。アルキル基には、例えば直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基が挙げられる。具体的に直鎖アルキル基はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基等であり、分岐鎖アルキル基はイソブチル基、イソアミル基、*tert*-アミル基等である。具体的にアラルキル基はベンジル基、 β -フェネチル基等である。

【0017】フォスフィンには、例えばトリエチルフォスフィン、トリ-*n*-プロピルフォスフィン、トリ-*n*-ブチルフォスフィン、トリ-*n*-オクチルフォスフィン、トリベンジルフォスフィンが挙げられる。この中でもトリベンジルフォスフィンが最も好ましい。

【0018】フォスフィン、白金触媒と混合されると白金原子に配位して、錯体触媒を形成する。フォスピンの添加量は、錯体触媒形成の後に起こる塩化アリルの配位とヒドロシラン類の酸化的付加とを妨げないような量でなければならない。具体的に白金触媒が塩化白金酸の場合、含有される白金原子のモル数に対して0.1～2.5当量、特に1.0～1.5当量が好ましい。

【0019】錯体触媒は、フォスフィンと白金触媒とが、適当な溶媒または反応基質の溶液で混合されて形成される。白金触媒の種類によって錯体の形成され易さは異なるが、白金触媒が塩化白金酸の場合、フォスフィンと塩化白金酸とを室温下で混合すれば、容易に錯形成が起こる。この錯体は別途調製したものを反応器に仕込んで反応を行うか、好ましくは反応器内で混合したものをを用いる。

【0020】白金触媒には、例えば白金化合物、白金錯体化合物、白金担持触媒が挙げられる。具体的に白金化合物は塩化白金酸、塩化白金酸ナトリウム、塩化白金酸カリウム等であり、白金錯体化合物はジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金等であり、白金担持触媒は活性炭やシリカゲル、アルミナ等を担持するものである。白金触媒の使用量は、塩化アリル1モルに対して0.001～1ミリモルである。

【0021】ヒドロシラン類は反応基質として用いられる。具体的にはトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン等が挙げられる。ヒドロシラン類の使用量は塩化アリル1モルに対して通常0.9～

1.1モル程度、特に等モルが好ましい。

【0022】3-クロロプロピルシラン類は、塩化アリルとヒドロシラン類とを反応させて製造される。この反応の際には、ヒドロシリル化に不活性な溶媒であるトルエン、キシレン、ヘキサン、テトラヒドロフラン等を用いることができるが、生産性を考慮して無溶媒で反応を行うのが好ましい。また、反応温度は室温から反応混合物(塩化アリルとヒドロシラン類との混合物)の還流温度の範囲が好ましい。

【0023】

【発明の効果】本発明の製造方法は、1級のアルキル基または1級のアラルキル基を有するフォスフィンと白金触媒との混合物の存在下で、塩化アリルをヒドロシリル化し、3-クロロプロピルシラン類を製造するものである。副反応である塩化アリルの還元反応の割合が低くなるので、工業的に有用な3-クロロプロピルシラン類を収率良く製造することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。実施例1、比較例1～4は3-クロロプロピルトリクロロシランを合成した実験例であり、実施例2、比較例5～7は3-クロロプロピルメチルジクロロシランを合成した実験例である。

【0025】実施例1

200mlの4つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌機をとりつけ、内部を窒素置換した。塩化アリル38.3g(0.50mol)、トリベンジルフォスフィン4.6mg(0.015mmol)、塩化白金酸の2-エチルヘキサノール溶液(白金含量2重量%)0.098g(白金量0.010mmol)を順にフラスコ内に仕込み、室温で30分攪拌した。還流冷却管に-10℃のブラインを流し冷却してから、フラスコを加熱した。フラスコ内の温度を45～46℃まで上昇させてから、滴下ロートからトリクロロシラン67.7g(0.50mol)を4時間かけてフラスコ内に滴下した。反応混合物が緩やかに還流する程度に加熱を続けながら滴下を終了し、緩やかな還流を保ちながら2時間熟成した。フラスコ内の混合物を室温まで冷却した後、トルエン10.0gを加え、得られた反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。尚、前記反応操作はすべて窒素雰囲気下で行ったものである。

【0026】トルエンを内部標準として算出した3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は71.2%であった。また、3-クロロプロピルトリクロロシランとテトラクロロシランとのピーク面積比(選択比)は4.54:1であった。

【0027】比較例1

トリベンジルフォスフィンの代わりにトリフェニルフォスフィン3.9mg(0.015mmol)を用い、そ

の他の操作を実施例1と同一の条件で行った後、最終的に得られた反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は68.3%、選択比は3.60:1であった。

【0028】比較例2

トリベンジルフォスフィンの代わりに1, 2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタン4.0mg (0.010mmol)を用いて反応を行い、反応が完結しなかったため熟成時間を4時間とし、その他の操作を実施例1と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は67.2%、選択比は3.51:1であった。

【0029】比較例3

トリベンジルフォスフィンの代わりにトリ-tert-ブチルフォスフィン3.0mg (0.015mmol)を用い、その他の操作を実施例1と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は69.2%、選択比は3.71:7であった。

【0030】比較例4

トリベンジルフォスフィンを添加せずに反応を行い、反応が完結しなかったため熟成時間を4時間とし、その他の操作を実施例1と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は66.6%、選択比は3.45:1であった。

【0031】実施例2

200mlの4つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌機をとりつけ、内部を窒素置換した。塩化アリル38.3g (0.50mol)、トリベンジルフォスフィン4.6mg (0.015mmol)、塩化白金酸の2-エチルヘキサノール溶液(白金含量2重量%)0.098g(白金量0.010mmol)を順にフラスコ内に仕込み、室温で30分攪拌した。還流冷却管に-10℃のブラインを流し冷却してから、フラスコを加熱した。フラスコ内の温度を45~46℃まで上昇させてから、滴下ロートからメチルジクロ

ロシラン57.5g (0.50mol)を4時間かけてフラスコ内に滴下した。反応混合物が緩やかに還流する程度に加熱を続けながら滴下を終了し、緩やかな還流を保ちながら2時間熟成した。フラスコ内の混合物を室温まで冷却した後、トルエン10.0gを加え、得られた反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。尚、前記反応操作はすべて窒素雰囲気下で行ったものである。

【0032】トルエンを内部標準として算出した3-クロロプロピルメチルジクロロシランの収率は70.1%であった。また、3-クロロプロピルメチルジクロロシランとメチルトリクロロシランとのピーク面積比(選択比)は5.38:1であった。

【0033】比較例5

トリベンジルフォスフィンの代わりにトリフェニルフォスフィン3.9mg (0.015mmol)を用い、その他の操作を実施例2と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルメチルジクロロシランの収率は68.7%であり、選択比は4.64:1であった。

【0034】比較例6

トリベンジルフォスフィンの代わりに1, 2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタン4.8mg (0.012mmol)を用いて反応を行い、反応が完結しなかったため熟成時間を4時間とし、その他の操作を実施例2と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルメチルジクロロシランの収率は66.3%、選択比は3.36:1であった。

【0035】比較例7

トリベンジルフォスフィンの代わりにトリ-tert-ブチルフォスフィン3.0mg (0.015mmol)を用いて反応を行い、反応が完結しなかったため熟成時間を7時間とし、その他の操作を実施例2と同一の条件で行った後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。3-クロロプロピルメチルジクロロシランの収率は63.4%、選択比は3.09:1であった。

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 透

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 久保田 泰文

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 竹内 正樹

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内